

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 540 901

②1 N° d'enregistrement national :

83 02340

⑤1 Int Cl³ : D 06 M 13/46, 13/16, 13/18.

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 14 février 1983.

③0 Priorité

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOP « Brevets » n° 33 du 17 août 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société anonyme dite : SOCIÉTÉ NA-
TIONALE ELF AQUITAINE et CECA SA. — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : Jacques Komornicki et Jean-Claude Gau-
tier.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Anne Polgar.

⑤4 Compositions concentrées d'adoucissants textiles.

⑤7 Compositions concentrées pour l'adoucissement des tex-
tiles, contenant de 15 à 50 % de dérivés cationiques substan-
tifs aux textiles, du type sels de dialkyl diméthylammonium,
dont les chaînes alkyles comprennent de 12 à 22 atomes de
carbone.

La formulation des compositions suivant l'invention les rend
aisément diluables à l'eau froide ou tiède; les solutions ou
émulsions obtenues par dilution sont fluides, stables, et sont
utilisables pour l'adoucissement des textiles par rinçage après
lavage.

La présente invention concerne des compositions pour adoucissement des textiles et en particulier des compositions concentrées, très aisément diluables en toutes proportions à l'eau froide ou tiède.

5 On entend par adoucissement des textiles un traitement qui leur confère un ensemble de qualités dont notamment la douceur au toucher, la facilité de repassage, l'absence d'accumulation de charges électriques, et accessoirement une amélioration de la rapidité de séchage.

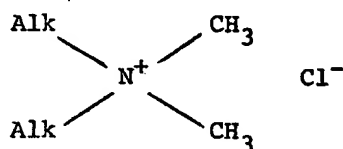
10 La méthode la plus employée pour réaliser ce traitement consiste fort simplement en l'addition de composition adoucissante liquide en petite quantité au bain de rinçage après lavage.

On connaît depuis longtemps déjà des composés
15 chimiques susceptibles de s'adsorber sur les fibres textiles à partir de leurs solutions ou dispersions aqueuses, et parmi eux des dérivés du type ammonium quaternaire munis de chaînes alkyles ou alkenyles suffisamment longues (12 à 22 atomes de carbone) pour leur conférer une insolubilité ou
20 tout au moins une hydrophobicité suffisante.

On peut citer parmi de tels produits substantifs aux textiles industriellement accessibles :

- les chlorures et méthyl sulfates d'alkyl-triméthyl ammoniums et leurs homologues ;
- 25 - les chlorures et méthyl sulfates de dialkyl-diméthyl ammonium ;
- les chlorures et méthyl sulfates d'alkyl N-méthyl-N-alkyl amidoéthyl imidazolinium ;
- les sels d'alkyl pyridinium ;
- 30 - les sels des diammoniums dérivés des alkyl propylène diamines NN'-méthylées, éthoxylées ou propoxylées ;
- de nombreux et très divers dérivés quaternisés dérivés d'alkylamides eux-mêmes résultant de la condensation d'acides gras et d'éthanolamines ou de polyéthylène-poly-
- 35 amines ;
- des polymères cationiques, comme ceux qui sont cités dans le brevet US 4.179.382, gommes polysaccharides, amidons, homo et hétéropolymères cationisés.

En fait, on a reconnu depuis longtemps, des qualités adoucissantes optimales aux dérivés du type dialkyldiméthylammonium, et plus spécialement au chlorure de di(suif-alkyl)diméthylammonium, c'est-à-dire au sel
5 d'ammonium quaternaire de formule :



10 où Alk représente des chaînes aliphatiques saturées de 12 à 22 atomes de carbone, et dont la répartition statistique est celle des acides gras de suif hydrogénés dont elles sont issues.

15 Cependant, l'utilisation de ce produit remarquable est limitée à des formulations relativement diluées. Les solutions ou dispersions concentrées, c'est-à-dire au-delà de 6-8 % de matière active sont en effet des liquides très visqueux, devenant hétérogènes au stockage, et les tenta-
20 tives d'augmentation de la teneur en matière active se heurtent à des phénomènes de gélification. Ces difficultés, bien connues des formulateurs, sont par exemple analysées dans l'article de A.D. James et P.H. Ogden, Journal of American Oil Chemist's Society, vol. 56 Avril 1979 p. 542
25 à 547.

De plus, des formulations concentrées, qui, de façon ponctuelle, se présentent avec une fluidité suffisante, ne sont pas diluables par suite de gélifications à la dilution. D'où difficultés majeures à la fabrication industrielle
30 ou domestique des solutions diluées.

La littérature fournit beaucoup d'exemples de concentrés adoucissants, mais l'analyse des exemples cités montre que si on élimine les formulations qui ne sont pas exclusivement basées sur les adoucissants du type di(suif-alkyl)diméthylammonium, les concentrations utiles sont
35 toujours limitées à des teneurs ne dépassant que difficilement 10 %.

Les demanderesses ont trouvé, de façon inattendue,

que des compositions titrant jusqu'à 50 % en adoucissant pouvaient être très aisément amenées par simple dilution à l'eau à température ambiante à la forme de liquide, micro-émulsions ou émulsions stables, sans qu'il soit nécessaire d'utiliser de moyens mécaniques puissants pour la dispersion, et sans risque d'engendrer des gels ou des hétérogénéités, ni au cours des opérations de dilution, ni au cours du stockage des produits résultant de cette dilution, en associant au composé adoucissant, et plus précisément, au chlorure de di(suif-alkyl)diméthylammonium, en quantité contrôlée, des alcools courts, des glycols courts ou des éthers de ces alcools ou glycols courts.

Les compositions selon l'invention comprennent :

- A)- de 15 à 50 % d'un sel de dialkyl diméthyl ammonium, et de préférence d'un chlorure de di(suif-alkyl)diméthylammonium, dont on peut trouver par exemple une présentation commerciale sous le nom de NORAMIUM M2 SH (CECA S.A):
- B)- de 10 à 50 % d'un composé à caractère hydrophile et choisi :
- soit parmi les alcools légers, de formule générale R_1OH où R_1 désigne une chaîne hydrocarbonée, linéaire ou ramifiée, dont la longueur n'excède pas quatre atomes de carbone : éthanol, propanols ou butanols ;
 - soit parmi les glycols de formule générale $HO-R_2-OH$ où R_2 est une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée n'excédant pas huit atomes de carbone, et l'on préfère dans l'invention, l'éthylène glycol, le propylène glycol, et l'hexylène glycol ;
 - soit parmi les monoéthers des alcools ou glycols précédemment définis, de formule générale R_3-O-R_1 et R_3-O-R_2-OH où R_1 et R_2 ont les significations précédentes, et R_3 une chaîne hydrocarbonée contenant au plus quatre atomes de carbone, les produits préférés pour l'invention étant les éthers éthylique et butylique de l'éthylène glycol.

Les compositions selon l'invention offrent les chemins de dilution convenables lorsque les rapports de concentration pondérale entre les composants hydrophiles B et le dérivé quaternaire A sont compris entre 0,7 et 2,3.

- C)- des constituants secondaires optionnels très divers et connus de l'homme de l'art, et correspondant soit à des aides de solubilisation, soit à des additifs destinés à améliorer l'aspect ou la présentation du produit final. Parmi les aides de solubilisation lipophiles, on peut citer les glycérides de synthèse, comme par exemple le Miglyol 812 (Dynamit Nobel), les esters d'alcools légers et d'acides gras, oléique, stéarique, palmitique, les esters de glycol de ces mêmes acides, des huiles fluides comme les huiles de vaseline. Parmi les aides de solubilisation hydrophiles, on peut notamment citer les nonyl- et octyl-phénols oxyéthylés par 5 à 9 moles d'oxyde d'éthylène, des ricins oxyéthylés comme le Cremophor EL (BASF), le Mergital EL 33 (Henkel), l'Arlatone 650 (Atlas).

Les additifs modifiant l'aspect ou la présentation générale sont les sels minéraux, par exemple chlorures de sodium ou de calcium, les parfums, les azurants optiques, les colorants, etc....

- Les compositions réalisées suivant l'invention aux fortes teneurs de 40 à 50 % en chlorure de di(suif-alkyl) diméthylammonium sont des liquides épais ou des pâtes, dont l'aptitude à la dilution est excellente, et qui se prêtent aisément et indifféremment à la réalisation de concentrés à 15-40 % de matière active, ou de dilutions courantes à concentrations plus faibles, qui se présentent sous forme liquide et sont homogène et stockables.

- Les concentrés à 15-40 % de matière active sont directement utilisables comme adoucissants des textiles en usage ménager ou industriel, grâce notamment à leur excellente dispersibilité lors de leur mise en oeuvre par l'utilisateur. Ils peuvent également, et avantageusement servir d'intermédiaires à la fabrication des formules à faible concentration pour usage courant, en raison de leur liquidité et de leur dispersibilité qui rendent très aisées les opérations de manutention et de dilution.

Les formulations très riches en alcools, glycols ou éthers courts se présentent sous forme de microémulsions, le terme de microémulsions étant pris ici au sens strict

de systèmes liquides, micellaires, limpides.

Ces microémulsions, si la formulation en est réalisée dans certaines limites de composition, sont soit infiniment diluables à l'eau pour donner des solutions limpides, soit transformables par dilution en émulsions fines à très haute stabilité. Sous l'une ou l'autre forme de dilution, ces présentations réalisent l'objectif recherché de compositions à teneur ajustable en agent adoucissant principal et conservent la qualité de liquidité exigible par le formateur et le consommateur.

Les exemples qui suivent, qui ne sont pas limités, feront mieux comprendre l'invention. Pour en simplifier l'exposé, on a désigné par :

- 15 - DSDMA - le composé de type A, chlorure de di(suif-alkyl) diméthylammonium, étant entendu que l'on comprend par là une présentation industrielle du produit, à environ 75 % d'extrait sec ;
- Hexylène-glycol - le glycol commercial constitué essentiellement par le 1-méthyl-2,4-pentanediol ;
- 20 - BEG - le monobutyléther de l'éthylène-glycol ;
- NI - un aide de solubilisation hydrophile, le plus souvent à caractère non ionique , dont des exemples sont donnés au paragraphe C.

25 EXEMPLE 1 :

On mélange intimement à 40°C environ les ingrédients suivants :

- | | | |
|----|-------------------------|------|
| | - DSDMA | 20 g |
| | - Ethanol | 10 g |
| 30 | - Isobutanol | 20 g |
| | - NI | 2 g |
| | - Miglyol 812 | 10 g |
| | puis, on ajoute | |
| | toujours à environ 40°C | |
| 35 | - Eau | 38 g |

Le produit est limpide à la température de fabrication, et conserve sa limpidité à température ambiante. Le produit ainsi obtenu est diluable à l'eau et peut ainsi former

des compositions fluides et limpides aux teneurs courantes de 5 à 7 % en produit adoucissant (extrait sec).

EXEMPLES II à IV :

Des formules de comportement et d'aspect très voisins sont aisément obtenus en variant les additifs lipophiles.

<u>Exemples</u>		<u>II</u>	<u>III</u>	<u>IV</u>
10	- DSDMA	20 g	20 g	20 g
	- Ethanol	10 g	10 g	10 g
	- Isobutanol	20 g	20 g	20 g
	- NI	2 g	2 g	2 g
	- Miglyol 812	5 g	-	-
	- Myristate d'isopropyle	5 g	5 g	4 g
15	- Huile de vaseline fluide	-	5 g	6 g
	- Eau	38 g	38 g	38 g

EXEMPLE V :

On réalise des émulsions stables à 26,6 % de chlorure de di(suif-alkyl)diméthylammonium commercial par une opération qui consiste en une fabrication à tiède de concentré que l'on dilue immédiatement pour obtenir la présentation en émulsion stable à température ambiante. Pour cela, on fond vers 40°C les ingrédients suivants :

25	- DSDMA	26,6 g
	- Isopropanol	18 g
	- Huile de vaseline fluide	2,5 g
	- Ni	8,6 g
puis on ajoute, à environ 40°C		
	- Eau	17 g

L'émulsion laiteuse ainsi formée est dispersée par simple agitation dans 35,3 g d'eau à 20°C. Une telle présentation est peu visqueuse et parfaitement stockable. Elle est rediluable au quart, par de l'eau à température ambiante, pour donner un produit analogue aux présentations habituellement commercialisées pour l'adoucissement au rinçage.

EXEMPLE VI :

On fond à 40°C environ, le mélange de :

- DSDMA	26,6 g
- BEG	12,0 g

- Hexylène-glycol 6 g

- NI 2 g

On ajoute alors 26 g d'eau à 40°C puis on verse la préparation dans 27,4 g d'eau à température ambiante.

- 5 L'émulsion fluide ainsi produits est directement utilisable pour l'adoucissement des textiles, ou encore diluée pour constituer des présentations aux teneurs commercialisées habituelles.

EXEMPLE VII :

- 10 On obtient un concentré particulièrement stable en suivant la procédure et la formulation ci-après : fusion à environ 40°C de

- DSDMA 26,6 g

- BEG 12 g

- 15 - Hexylène-glycol 6 g

- NI 1 g

puis addition d'eau à 40°C : 3,4 g

Refroidir puis ajouter 46 g d'eau froide à 20°C.

L'émulsion obtenue est fluide et parfaitement diluable à

- 20 froid sans flocculation ni gélification.

EXEMPLE VIII :

On peut former un concentré fluide et diluable, par mélange à environ 40°C de :

- DSDMA 49,3 g

- 25 - BEG 22,2 g

-Hexylène-glycol 11,1 g

- NI 1,85 g

puis on introduit dans ce mélange 15,55 g d'eau à 20°C.

L'émulsion fluide ainsi obtenue est déconcentrable à l'eau en

- 30 toutes proportions.

EXEMPLE IX :

On réalise la composition de l'exemple précédent sans introduire d'eau. Au refroidissement on obtient une pâte molle. Cette pâte est dispersible à froid sous douce

- 35 agitation dans l'eau. On peut ainsi en obtenir soit, un superconcentré semblable à celui de l'exemple VIII, soit un concentré prêt à l'emploi à 20 % de matière active comme dans l'exemple VII, soit, par dilution plus poussée, des présentations

2540901

8

traditionnelles à 5 % de matière active pour être conditionnées, stockées et diffusées comme les formules courantes du marché.

5

REVENDEICATIONS

- 1- Compositions pour le conditionnement des textiles, sous forme de pâtes, ou de dispersions ou solutions aqueuses, diluables en toutes proportions à l'eau et caractérisées en ce qu'elles comprennent :
- 5 A- de 15 à 50 % d'un composé cationique substantif aux textiles, choisi dans la classe des sels de dialkyldiméthylammonium comportant deux chaînes alkyles de 12 à 22 atomes de carbone ;
- 10 B- de 10 à 50 % de dérivés à caractère hydrophile et choisis, isolément ou en mélange :
- a) parmi les alcanols R_1OH
où R_1 est un reste alkyle de 1 à 4 carbones
- 15 b) parmi les glycols $HO-R_2-OH$
où R_2 est un reste alkyle linéaire ou ramifié de 2 à 6 carbones
- c) parmi les monoéthers des glycols et des alcools définis ci-dessus.
- C- des composants secondaires et constitués
- 20 a) des aides de solubilisation lipophiles, et plus particulièrement d'esters d'alcools légers, de glycol, ou de glycérol et d'acides gras ayant 12 à 30 atomes de carbone et/ou des huiles fluides, comme l'huile de vaseline ;
- 25 b) des aides de solubilisation hydrophiles non-ioniques, alkylphénols oxyéthylés ou ricins oxyéthylés
- c) des additifs destinés à améliorer l'aspect général du produit, parfums, colorants, azurants optiques.
- 2- Compositions selon la revendication 1, dans lesquelles le rapport pondéral entre les constituants hydrophiles de type B et le composé cationique substantif aux textiles A, est compris entre 0,7 et 2,3.
- 3- Compositions selon les revendications 1 et 2 où le composé cationique substantif aux textiles est le chlorure de dialkyldiméthylammonium, où les radicaux alkyles sont constitués par des restes hydrocarbonés dérivant de l'acide gras de suif hydrogéné.
- 35

- 4- Compositions selon les revendications 1 ou 2 où les dérivés hydrophiles B sont préférentiellement l'éthanol, l'isopropanol, l'isobutanol, l'hexylène-glycol, le butyléther de l'éthylène-glycol.
- 5 5- Compositions selon les revendications 1 à 4, comprenant de 40 à 50 % de composé cationique substantif aux textiles, et diluables en toutes proportions à l'eau froide ou tiède.
- 6- Compositions liquides selon les revendications 1 à 4
- 10 comprenant de 15 à 40 % de composé cationique substantif aux textiles et diluables en toutes proportions à l'eau froide ou tiède.
- 7- Compositions adoucissantes utilisables pour le traitement des textiles, constituées par les compositions selon la
- 15 revendication 6.
- 8- Compositions adoucissantes utilisables pour le traitement des textiles, obtenues par dilution à l'eau froide ou tiède des compositions selon les revendications 5 et 6.

THIS PAGE BLANK (USPTO)